



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

# PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **242 553 A1**

4(51) A 01 N 31/14  
A 01 N 31/16  
A 01 N 33/20

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 01 N / 282 785 3

(22) 13.11.85

(44) 04.02.87

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD

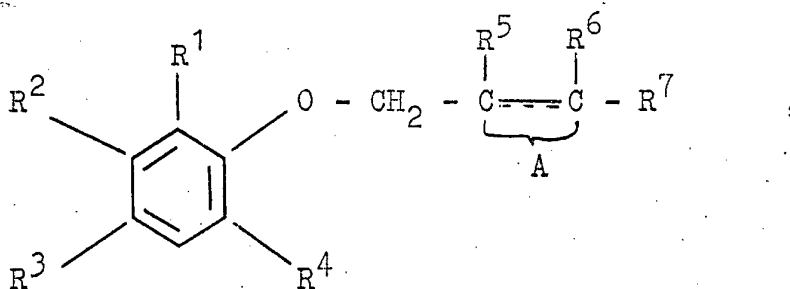
(72) Moll, Rainer, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mühlstädt, Manfred, Prof. Dr. sc. Dipl.-Chem.; Schönfelder, Dietmar, Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Müller, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Biochem.; Weber, Lutz, Dipl.-Chem., DD

(54) Fungizide Aryl-alkyl-ether

(57) Die Erfindung betrifft neue fungizide Mittel zur Bekämpfung von *Phytophthora infestans*, dem Erreger der Kraut- und Knollenfäule an Kartoffeln und der Braunfäule an Tomaten, sowie von *Erysiphe graminis*, dem Erreger des Echten Mehltaus an Getreide. Als Wirkstoffe finden neue Aryl-alkyl-ether Verwendung.

**Erfindungsanspruch:**

Fungizide Aryl-alkyl-ether zur Bekämpfung pilzlicher Schaderreger, vorzugsweise von *Phytophthora infestans* und *Erysiphe graminis*, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

$\text{R}^1 = \text{H}$ , Halogen, Nitro, Alkoxy ( $\text{C}_1\text{--C}_2$ ),  $\text{CHO}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}^2$ ,  $\text{OCO}_2\text{R}^2$ ,

$\text{R}^2 = \text{H}$ , Alkyl (gesättigt oder ungesättigt,  $\text{C}_1\text{--C}_3$ ),

$\text{R}^3 = \text{H}$ , Halogen, Nitro, Alkyl ( $\text{C}_1\text{--C}_3$ ), Alkoxy ( $\text{C}_1\text{--C}_2$ )

$\text{R}^4 = \text{H}$ , Halogen, Alkoxy ( $\text{C}_1\text{--C}_3$ ),

$\text{R}^5 = \text{H}$ , Halogen, Alkyl ( $\text{C}_1\text{--C}_4$ ), Alkoxy ( $\text{C}_1\text{--C}_3$ ),

$\text{R}^6 = \text{H}$ , Halogen, Alkyl ( $\text{C}_1\text{--C}_2$ ),

$\text{R}^7 = \text{H}$ , Alkyl ( $\text{C}_1\text{--C}_2$ ) und

A = Einfach- oder Doppelbindung  
bedeuten, enthalten.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung kann in der Landwirtschaft zur Bekämpfung pilzlicher Schaderreger an Nutzpflanzen verwendet werden.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Pilzliche Schaderreger führen auch in der modernen Landwirtschaft alljährlich zu erheblichen Verlusten, z. B. in Form von Qualitätsminderungen und Ertragseinbußen. So werden z. B. im Kartoffelanbau die Bestände bei entsprechenden Witterungsbedingungen durch *Phytophthora infestans*, den Erreger der Kraut- und Knollenfäule, befallen und ggf. stark geschädigt. Im Getreideanbau spielt beispielsweise der Befall durch *Erysiphe graminis* (Erreger des Getreidemehltaus) eine große Rolle. Trotz der Fortschritte in der Resistenzzüchtung und bei modernen Anbaumethoden ist die Anwendung von Fungiziden unerlässlich.

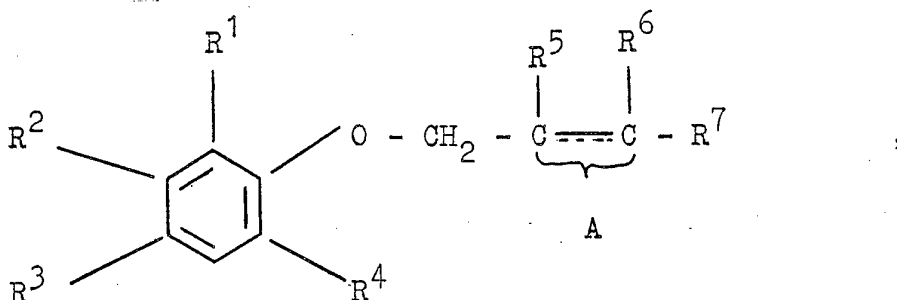
Zur Bekämpfung phytopathogener Pilze werden vorwiegend Schwefelpräparate und metallorganische Verbindungen, z. B. auf der Basis von Hg, Cu, Zn, Mn, Sn usw. verwendet. Die Mängel der bekannten Mittel liegen u. a. in ihrer erheblichen Warmblüttoxizität und der damit zusammenhängenden Rückstandsproblematik, der negativen Beeinflussung durch Witterungsfaktoren, einer unbefriedigenden Dauerwirkung mit einer oft mangelhaften Pflanzenverträglichkeit.

**Ziel der Erfindung**

Das Ziel der Erfindung besteht darin, neue fungizide Mittel zu entwickeln, die vor allem den Erreger der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel wirkungsvoll bekämpfen und die Nutzpflanzen nicht schädigen.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Die Aufgabe der Erfindung besteht im Auffinden neuer fungizider Mittel auf der Basis von Aryl-alkyl-ethern. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die neuen fungiziden Mittel neben den üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

R<sup>1</sup> = H, Halogen, Nitro, Alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), CHO, CO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, OCO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>,

R<sup>2</sup> = H, Alkyl (gesättigt oder ungesättigt, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>),

R<sup>3</sup> = H, Halogen, Nitro Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), Alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>),

R<sup>4</sup> = H, Halogen, Alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>),

R<sup>5</sup> = H, Halogen, Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>),

R<sup>6</sup> = H, Halogen, Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>),

R<sup>7</sup> = H, Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) und

A = Einfach- oder Doppelbindung

bedeuten, enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Ein Teil der Verbindungen ist in der Literatur noch nicht beschrieben.

#### Darstellung nach Methode A<sup>(1,2)</sup>

Eine Mischung von 1 Mol des entsprechenden Phenols, 1,1 Mol des entsprechenden Allylchlorids, 1 Mol Kaliumcarbonat (geglüht), 1 Mol Kaliumiodid und 300–350 ml Aceton wird 24 Std. unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen gießt man auf ca. 500 ml Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit Petrolether (Kp 30–50°C). Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10%iger Natronlauge bzw. mit Claisenscher Kalilauge phenolfrei gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck destilliert. Fällt das Produkt als kristalline Substanz an, so saugt man von der wäßrigen Phase ab und kristallisiert aus Ethanol um.

#### Darstellung nach Methode B<sup>(1)</sup>

Aus 600 ml Ethanol und 1 Mol Natrium stellt man eine Alkoholatlösung her, zu der man 1 Mol des entsprechenden Phenols in 200 ml Ethanol tropft. Dabei fällt das Phenolat sofort aus. Unter Rühren tropft man 1 Mol des entsprechenden Allylhalogenids zu und rührt die Mischung 24 Std. unter Rückfluß. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Methode A.

(1) Q. R. Bartz, R. F. Miller, R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 371

(2) F. Mauthner, J. Prakt. Chem. 1937, 148, 95

#### Darstellung des Kohlensäure-o-allylphenylether-ethylesters nach Methode C

30 g (0,2 Mol) Brenzkatechinmonoallylether (dargestellt nach Methode A), 22 g (0,2 Mol) Chlorkohlensäureethylester und 28 g (0,2 Mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (wasserfrei) werden in 100 ml Aceton unter Rühren 5 Std. am Rückfluß erhitzt. Dann saugt man vom festen Rückstand ab und wäscht diesen mit Aceton. Die Acetonlösungen werden vereinigt, das Aceton im Vakuum im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Ether mehrmals extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wäscht man mit 2n NaOH und dann mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abziehen des Ethers destilliert man den Rückstand im Vakuum.

#### Darstellung der alkoxybromierten Ether nach Methode D

0,1 Mol des entsprechenden Allyl ethers (dargestellt nach der Methode A) werden in 200 ml des entsprechenden Alkohols (wasserfrei) gelöst und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure dazugegeben. Unter Rühren und Kühlung gibt man zu dieser Lösung 0,1 Mol (17,7 g) N-Brom-succinimid. Danach wird 5 Std. nachgerührt und über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag gießt man auf 1,5 l Wasser, schüttelt mehrmals mit n-Hexan aus. Die vereinigten Hexanextrakte werden mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, mit Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zieht man das Hexan im Rotationsverdampfer ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum.

#### Darstellung der dichlorierten Ether nach Methode E

Bei -30°C Kühlbadtemperatur werden 0,2 Mol des nach Methode A dargestellten Ethers in trockenem Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt und unter Rühren 1 Std. ein Chlorgasstrom eingeleitet. Danach rührt man eine weitere Stunde bei dieser Temperatur nach, läßt auf RT erwärmen und rührt eine weitere Stunde. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer fraktioniert man das Rohprodukt im Vakuum.

Tabelle I: Erfindungsgemäße Wirkstoffe

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	Methode	Summenformel	Kp (Torr)
1(3)	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H	A	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	[siehe Literatur (3)]
2	NO <sub>2</sub>	H	H	H	Me	H	H	B	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	65-66(0,2)
3	COOMe	H	H	H	Me	H	H	A	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	83(0,05)
4	CHO	H	H	H	Me	H	H	A	C <sup>11</sup> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	95-96(0,4)
5	OMe	H	H	H	H	Me	Me	A	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	78-80(0,3)
6	OCOEt	H	H	H	H	H	H	C	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	91-92(0,25)
7(4)	Allyl	H	H	H	H	H	H	A	C <sup>12</sup> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	77-80(0,15)
8	H	H	Cl	H	Me	H	H	A	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO	74(0,5)
9	H	H	OMe	H	Me	H	H	A	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	116-117(10)
10	H	H	Cl	H	Me	H	Cl	A	C <sup>10</sup> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O	120(2,0)
11	Br	H	Br	H	Me	H	H	B	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> O	165-170(0,35)
12	Br	H	NO <sub>2</sub>	H	Me	H	H	B	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> BrNO <sub>3</sub>	130(0,25)
13	Br	H	Me	H	Me	H	H	B	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> BrO	80-82(0,48)
14	Br	H	NO <sub>2</sub>	H	-Bu	H	H	B	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> BrNO <sub>3</sub>	175(1,0)
15	OMe	H	H	CHO	Me	H	H	A	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	122,5(0,3)
16	OMe	H	H	H	Cl + H	H	Cl + H	E	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	131(1,0)

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	Methode	Summenformel	Kp (Torr)
17	H	Me	H	H	Cl + H	H	Cl + H	E	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O	84-110(1,0)
18	H	H	Me	H	Cl + H	H	Cl + H	E	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O	130-140(1,0)
19	H	Me	Cl	H	Cl + H	H	Cl + H	E	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> O	125(0,5)
20	H	H	H	H	MeO + H	H	Br + H	D	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> BrO <sub>2</sub>	79-80(0,05)
21	H	H	H	H	EtO + H	H	Br + H	D	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> BrO <sub>2</sub>	88-90(0,05)
22	Cl	H	Cl	Cl	Me	H	H	B	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> O	108(1,0)

(3) L. Claisen, O. Eisleb, L. Ann. der Chemie **1913**, 401, 59

(4) W. H. Perkin, V. M. Trikojus, J. Chem. Soc. **1927**, 1663

Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine sehr gute fungizide Wirksamkeit bei gleichzeitig guter Pflanzenverträglichkeit gegen *Phytophthora infestans* und *Erysiphe graminis* aufweisen. Die Warmblütertoxizität ist im Vergleich zu den metallorganischen Verbindung deutlich herabgesetzt, die Regenbeständigkeit verbessert, die Dauerwirkung ausreichend. Darüber hinaus weisen einige der erfindungsgemäßen Verbindungen zusätzlich eine Insektizide und nematizide Aktivität auf. Nachfolgende Ausführungsbeispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1

Im in vivo-Test an Tomatenblättern konnte eine sehr gute Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen den Testpilz *Phytophthora infestans* nachgewiesen werden.

Intakte Blätter von Tomatenpflanzen wurden mit einer Spritzbrühe behandelt, die 0,1 % Wirkstoff der genannten Verbindungen (durch Formulierung in eine mit Wasser emulgierbare oder suspendierbare Form gebracht) enthielt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelags wurde mit dem Testpilz infiziert. Die Inkubation erfolgte bei 20°C und 96–100 % relativer Luftfeuchte in einer Kammer. Der Blattbefall durch den Schadpilz wurde fünf Tage nach Infektion nach folgendem Boniturschema ermittelt. Die Phytotoxizität der Testsubstanz wurde ebenfalls bonitiert.

Boniturschema:

- 1 = starker Befall, vergleichbar mit unbehandelter Kontrolle
- 2 = mittlerer Befall
- 3 = geringer Befall
- 4 = kein Befall, Blatt gesund

Phytotoxizität

- 1 = Blatt stark geschädigt.
- 2 = mittlere Schädigung
- 3 = geringe Schädigung
- 4 = Blatt gesund

Die Resultate aus diesem Test sind in Tabelle II zusammengestellt. Als Boniturnote wird jeweils der Mittelwert aus drei Wiederholungen angegeben. Die Phytotoxizität wird in Klammern bei der jeweiligen Boniturnote mit vermerkt. Als Standard-Präparate wurden Ridomil und Maneb 80 eingesetzt. Fast alle geprüften Verbindungen erwiesen sich gegenüber *Phytophthora infestans* als wirksam.

**Tabelle II**

Hemmung des Wachstums von *Phytophthora infestans* auf Tomatenblättern durch die erfindungsgemäßen Mittel

Verbindung (Gem. Tab. 1)	Boniturnoten (0,1 % Wirkstoff in der Spritzbrühe)
Ridomil	3,8 (4)
Maneb 80	3,9 (3)
1	4,0 (1)
2	4,0 (1)
3	3,7 (2)
4	3,7 (3)
5	3,7 (4)
6	3,7 (4)
7	4,0 (4)
8	3,0 (4)
9	4,0 (3)
10	4,0 (3)
11	4,0 (4)

Verbindung (gem. Tab. 1)	Boniturnoten (0,1 % Wirkstoff in der Spritzbrühe)
12	4,0 (4)
13	3,4 (4)
14	4,0 (4)
15	4,0 (3)
16	3,7 (4)
17	3,7 (4)
18	3,7 (4)
19	4,0 (4)
20	3,0 (4)
21	4,0 (4)
22	4,0 (3)

**Beispiel 2**

Neben der Wirkung gegen *Phytophthora infestans* erwiesen sich einige erfindungsgemäße Verbindungen auch gegenüber *Erysiphe graminis* als aktiv.

Die Wirkung wurde analog zum *Phytophthora*-Test in einem in vivo-Test nachgewiesen, indem Haferpflanzen mit einer Spritzbrühe behandelt wurden, die 0,1 % Wirkstoff formuliert enthielt und nach Antrocknen des Spritzbelags mit dem Testpilz *Erysiphe graminis* infiziert wurden. Der Befall der Haferpflanzen durch den Schadpilz wurde nach sieben Tagen nach dem gleichen Boniturschema wie für *Phytophthora infestans* ermittelt. Die Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt. Phytotoxizitäten wurden nicht beobachtet. Als Standard fanden Morestan und Calixin Verwendung.

**Tabelle III**

Hemmung des Wachstums von *Erysiphe graminis* auf Haferpflanzen durch die erfindungsgemäßen Mittel

Verbindung (gem. Tab. 1)	Boniturnoten (0,1 % Wirkstoff in der Spritzbrühe)
Morestan	3,7
Calixin	4,0
3	2,0
5	1,7
9	3,0
12	3,3
13	3,3
16	3,3
19	3,8